

CFX—I型弯晶X射线光谱仪

桂林冶金地质研究所岩矿室 魏明秀

X射线荧光光谱仪,作为快速定量测定多元素的大型精密分析仪器,在有关科研和生产部门已得到较广泛的应用。但是,过去这项仪器的制造技术,为少数国家所垄断。近年来,我国已有少数单位在技术上有所突破,完成了个别样机的研制,不过一时尚难满足全国的需要。我所本着自力更生的方针,在钢铁研究院和丹东仪器厂等兄弟单位的支援下,苦战三年多,现已制成CFX—I型弯晶X射线荧光光谱仪(简称X光谱仪),解决了当前测定工作的急需。现将该仪器的原理、结构、性能、使用情况等简述如后。

X光谱原理

X射线的产生:倘若试样中各元素的原子,遭到高能量子(如电子或X射线量子)撞击后,其内层电子可能被驱逐出原子外。随后,发生了原子内电子的重新配位,即原子中的内层电子空位由较外层的电子补充,并同时发出X射线光子。释放出来的光子,其特征能量等于该原子两个能级间的能量差。其特征波长 λ 与原子序数 Z 存在简单关系:

$$\lambda \propto \frac{1}{Z^2}$$

式中比例常数因K系、L系辐射系列而定,例如 $K\alpha$ 谱线关系式为:

$$\lambda \approx \frac{1300}{Z^2}$$

X射线光谱仪,就是能测出各元素特征波长和强度的一种仪器。由于各元素从试样

中发生的衍射谱线强度 I ,与该元素在试样中的重量百分含量 $wt\%$ 存在一定关系(基本上是正比关系),故测得某元素特征谱线的强度,即可求出元素的含量。这就是X光谱进行定量分析的基础。

应用电子作激发源激发试样,是在电子探针中被广泛采用的;应用X光子作激发源,激出试样中各元素的X光量子,后者被称为荧光X射线,因此该类仪器被称为X射线荧光光谱仪。两种激发源比较起来,前者的主要优点是微区分析性能好;后者由于用X光子激发,克服了电子激发引起的连续波干扰,从而大大提高了分析的灵敏度,但微区分析能力较差(弯晶X光谱也有一定的微区分析能力,故现在一般被称之为X光探针)。

X射线荧光光谱仪分两种结构类型。一种是平晶X光光谱仪(目前从国外引进的绝大多数是这种),另一种即弯晶X光光谱仪。现将这两种仪器的基本结构介绍一下(图1及图2)。

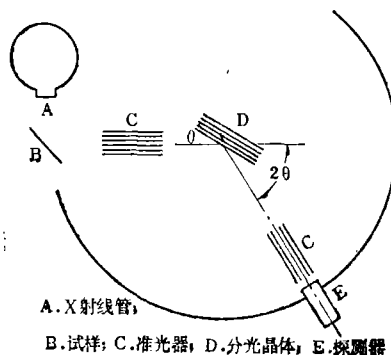


图1 平面晶体分光计的布置

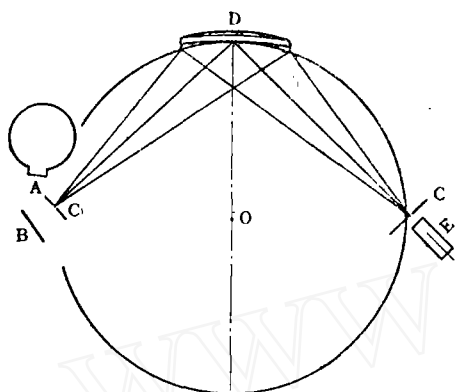


图2 弯曲晶体分光计的布置(图例同图1)

图中A—X射线管，B—试样，两者是相同的。平晶谱仪从结构上，相当于一个晶体测角仪。当分析晶体在计数管元轨道的中心，作在 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 范围内连续旋转，作为X射线探测器的计数管，是以两倍于晶体的速度转动，使其始终对准衍射光束。由于从试样发出的X射线是发散的，必须在试样与晶体之间放一个准光器，它是一套长101.6毫米，厚0.1毫米、间距0.127毫米或更大一些的平行合金片组成，一般通称为“索拉”狭缝。试样发出的各元素特征X射线，被它限制成近似的平行光束，入射到晶体。大家知道，如果X射线入射角 θ 满足布拉格定律：

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

(λ 是特征波长， θ 是入射线， d 是晶体的晶面间距)该X射线就被晶体衍射。 d 是已知的， θ 角在谱仪上可以直读的，各元素的特征波长 λ 由查表可知。平晶光谱截获光线角发散，一般在 $0.07^{\circ}\sim 0.7^{\circ}$ 范围内。角发散越小，分光计对波长接近的谱线的分辨能力越好，但谱线的强度降低，分光计的总效率降低。一般来说，这类平晶X光谱分光计总效率为：试样中发出一百万个特征X射线光子，大约只有几个光子能为计数管所接收。

为了提高分光计总效率，弯晶X光谱巧

妙地利用了弯曲晶体对发散的X射线能聚焦的作用，不用“索拉”狭缝这些长长的平行片，也无需光是平行的，仅用一条“线”狭缝，凡能通过线狭缝的发散的X射线，只要满足布拉格条件，都能聚焦成线像，落在计数管上被接收下来。CFX—I型仪器的实验证明：弯晶技术大大提高了分光计的总效率，即使缩小样品分析面积，从一般的 $\phi 30$ 毫米缩小为 $\phi 15$ 毫米，甚至不用大功率的荧光管，而用小功率的X射线衍射管，也能获得相当良好的分光效率和衍射线强度。

仪器结构

仪器外貌如图3(照片)所示。它由三大部分组成，即：X射线分光装置(仪器的主体)；X射线记录装置；X射线发生器。现分述于下。

一、X射线分光装置

其核心部分是直进式谱仪，它是由精密机械系统和X光学系统所组成。反射式全聚焦弯晶体，一边沿直线轨道运动，一边不停地转动。计数管却是以四叶玫瑰线方式运动，保证当晶体每转动 1° 时，计数管转动 2° ，以满足X光程的聚焦条件。谱仪装在一个调节架上，它可以调节谱仪高度，并调节谱仪对试样的荧光X射线出射角尽量大，约 45° 处。X射线管位置也被调到使原射线对样品的入射角尽量大，约为 45° 处。这样安排，就更提高了X射线的激发效率。谱仪装有直读式的波长指示器和驱动器。并装上马达，可作波长扫描图形及作定性分析用。在X射线管和谱仪之间，有一个可拆式的样品室和一个可调光栏。为了减小试样面积，光栏直径已由12毫米减到7毫米，经实测证明谱线强度损失不大，这一点正好显示了弯晶谱仪高分光效率的优点。

对试样要求如下。因有两种制样方法：薄膜法—仅用5毫克粉末，就可制成，可作

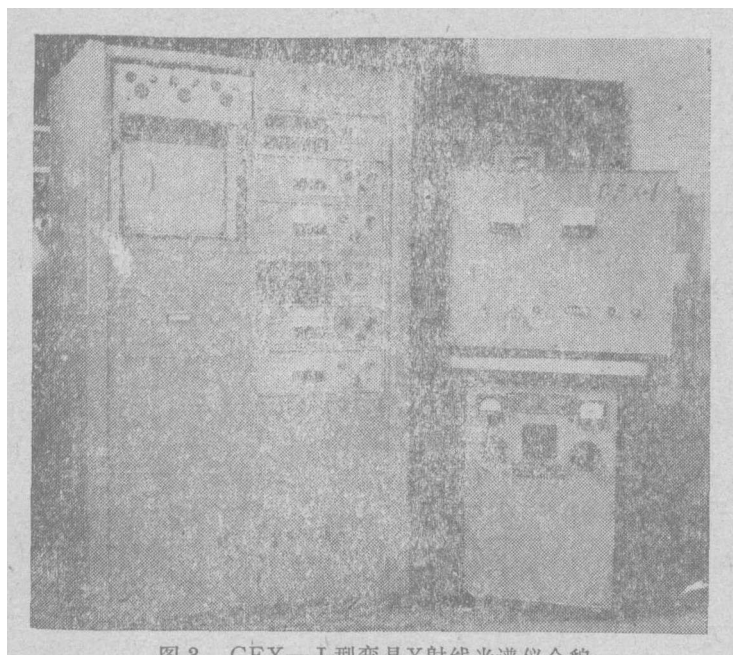


图3 CFX—I型弯晶X射线光谱仪全貌

(右上为主体, 右下为X射线发生器, 左为记录装置) 各部尺寸及重量

主 体	记 录 系 统	X射 线 发 生 器
宽(厘米) 75	97	60
长(厘米) 50	62	90
高(厘米) 55	158	77
重(公斤) 50	100	150

岩石、矿物、矿石的薄膜样品; 压并法一若考虑样品需有足够的厚度和分析代表性, 也可用 500 毫克制成压并样。以上均为固体制样, 因为对试样无破坏性, 因此可供永远保存。分光晶体是氟化锂, d200面。ADP 晶体由于易在空气中潮解, 因暂无抽空设备, 还未用上。

二、X射线记录装置

整套电子线路全部是晶体管化的, 主要由前置放大器、主放大器、单道脉冲幅度分析器、计数率计、定标器、定时器、自动记录仪、计数管高压电源及 ± 10 伏低压电源等部分组成。电气记录系统见方框图示。

由于计数管内产生的脉冲

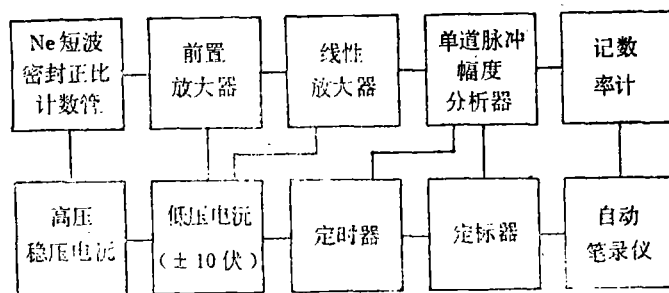
信号幅度与 X 射线入射量子的能量成正比, 脉冲信号经放大器放大后, 送到单道脉冲幅度分析器, 使其有选择性地进行分析, 即只允许所分析元素 X 光子的特征能量产生的特征幅度通过, 而其它干扰信号和噪声不能通过, 这就是能谱分析的原理。进入计数管的 X 射线所产生的脉冲信号, 最后由定标器计数, 由数字管显示读数。定时电路是为选择所需计数时间对定标器进行自动控制。记数率计记录的是脉冲/秒, 即直接显示 X 射线的强度。它输出的积分信号, 驱动自动记录仪记录下来。

三、X 射线发生器

其作用是产生额定的稳定直流高压和 X 射线管电流, 供激发源—X 射线管发出稳定的 X 射线。发生器的稳定度为 0.3%, 是利用旧有的 YPC—50IM 衍射仪的发生器改装的。

主要性能指标

我们对 CFX—I 型 X 射线光谱仪作了一系列性能测试, 主要指标都达到了设计要求。现将该仪器的性能指标与国内外同类仪



电气记录系统示意

表 1

序号	名 称	CFX—I型	DXY—3型	钢 院 多 道	国外同类仪器 PW1050、FX—5型
1	元素分析范围*	Ca ²⁰ —U ²³² (空气型)	Na ¹¹ —U ²³² (真空型)	F ⁹ —U ²³² (真空型)	(FX—5型) Na ¹¹ —U ²³² (真空型)
2	谱仪波长分辨率 $\Delta\lambda/\lambda$	纯FeK α , 1×10^{-2}	纯FeK α , 1.5×10^{-2}	纯FeK α , 6×10^{-3}	(PW1050)分析岩石 FeK β (1.7565Å) 对CoK α (1.7902Å) 有干扰
3	峰 背 比 P/B	纯FeK α , 800	纯FeK α , 500	纯FeK α , 1200	
4	能谱分辨率 $\Delta v/v$	纯FeK α , 25%	纯FeK α { 35% 正比 64% 闪烁	纯FeK α , 30%	
5	探 测 限 $C_{min} = \frac{2\sqrt{I_{back}}}{I_i(1\%)}$	石英中Co ₃ O ₄ : 0.001% 岩石中Ni: 0.002% 岩石中Cr: 0.002%	硝酸铜溶液中的Cu: 0.001%	钢铁中S: 0.009% (轻元素分析实例)	(PW1050) 岩石中 CoO: 0.005% NiO: 0.005% CuO: 0.005%
6	稳 定 度**	1.重复精度0.7% 2.整机漂移 三小时1'~2%	1.重复精度 { 0.52% 闪烁 1.23% 正比 2.整机漂移 四小时0.23%~0.42%	整机漂移三小时 1%左右优于2%	

* DXY—3型波长分辨率 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\Delta\theta}{2\theta}$ (纯FeK α)；国内两种多道X光谱目前实际分析范围为Mg¹²—U²³²。

** 稳定度用积差法表示，而不是用均方根误差表示的。

器进行对比的情况列于表1。

地质样品的测试举例

为了检验 CFX—I型 X光谱仪的应用分析能力，我们用它作了一系列岩石和矿物的实验测定，结果均较好，现在该仪器已能承担一部分岩石和矿物元素的常量分析和微量分析。现将该仪器测定结果同化学方法测定结果对比情况举例加以说明(表2、表3)。

从几种分析情况对比可知，CFX—I型X光谱仪性能基本是好的。但由于射线分析仪

器总是有放射性统计涨落效应，该仪器常量分析可能精度稍次于化学法；分析轻元素一般灵敏度不高；由于是间接分析法，一般仍需用有已知成分的标样作工作曲线。

实测表明，CFX—I型X光谱仪具有以下优点：①分析速度快(测定一个元素一般只需十几秒到几分钟)；②元素分析范围广；③常量或微量分析都能承担；④分析灵敏度较高；⑤对样品无破坏性，可使试样以固体状态常期保存；⑥试样用量少，用5毫克的粉末即可制样。因此，这一仪器，

岩石中 Cr_2O_3 与Ni测定结果对比表

表 2

岩石中 Cr_2O_3 测定结果									
序 号	6805	7221	7222	7223	7224	7225	岩X	岩Q	Cr—02
化 学 法	0.0043%	0.015%	0.044%	0.19%	0.35%	0.74%	0.475%	1.61%	7.31%
X射线法	0.004%	0.018%	0.048%	0.188%	0.40%	0.80%	0.3%	1.5%	7.3%

岩石中 Ni 测定结果									
序 号	6805	7221	7222	7223	7224	Ni01	Ni02	Ni03	Cr—02
化 学 法	0.002%	0.004%	0.014%	0.034%	0.19%	0.322%	1.27%	0.092%	0.165%
X射线法	0.0015%	0.004%	0.0135%	0.033%	0.21%	0.31%	1.25%	0.093%	0.18%

以上是岩石中微量元素测定例子，下面是铬铁矿常量元素测定之例：

铬铁矿石 Cr_2O_3 、FeO测定结果对比表

表 3

序 号	10845*		10854*		10836*		矿X		矿Q		Cr—01		Cr—2	
	Cr_2O_3	FeO	Cr_2O_3	FeO	Cr_2O_3	FeO	Cr_2O_3	FeO	Cr_2O_3	FeO	Cr_2O_3	FeO	Cr_2O_3	FeO
化 学 法	39.43	16.02	62.66	16.75	38.55	15.29	49.0	12.6	49.5	14.6	31.29	14.6	7.31	10.45
X射线法	40.0	15.3	62.5	14.9	39.5	14.8	48.8	标 2	49.2	14.2	30.5	标 1	7.3	11.25
电 探 法	42.20	17.06	64.5	17.7	42.43	16.77	48.38	12.45	49.02	14.3	/	/	/	/

* 电探结果“未作全分析，未经系统修正”。

• • FeO是用“经验系数法”定量分析，矿X，Cr01作标样。

对地质研究工作，尤其对研究岩石、矿物、矿石的微量元素赋存状态，分布规律，成因共生类型，以及用微量元素作地质测温等，将会起到积极作用，从而成为相当有效的一种测试手段。

*

土耳其的铅锌、锑矿床

土耳其的铅锌和锑矿床分布多而广。已知铅锌矿床有400多个，锑矿床45个。

铅锌矿主要分布于三个地区：巴勒埃西尔省(安纳托利亚西部)、约兹加特省和西瓦斯省(安纳托利亚北部和中部)、以及开塞利省。开塞利省的矿床属碳酸盐型，其余均为硫化物型。大约有20个铅锌矿山在开采。

锑矿床分布于安纳托利亚西部，主要集中在屈塔希亚省；但最老的矿山在安纳托利亚省中部、托卡特省以西的图尔哈尔城附近，迄今仍在开采。总共只有10~16个锑矿山根据市场行情的变化而进行采矿作业。

(据美《世界采矿》1977年30卷8期)